

PCT/EP 99/03229

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



REC'D 19 JUL 1999

WIPO PCT

EP99/3229

Bescheinigung

09/700099

Die DLW Aktiengesellschaft in Bietigheim-Bissingen/Deutschland hat eine Patentanmeldung unter der Bezeichnung

"Emissionsarmer Bodenbelag"

am 12. Mai 1998 beim Deutschen Patent- und Markenamt eingereicht.

Das angeheftete Stück ist eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlage dieser Patentanmeldung.

Die Anmeldung hat im Deutschen Patent- und Markenamt vorläufig die Symbole D 06 N und C 08 L der Internationalen Patentklassifikation erhalten.

München, den 21. Juni 1999

Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident

Im Auftrag

Aktenzeichen: 198 21 193.7

Ebert

Anmelder: DLW Aktiengesellschaft
"Emissionsarmer Bodenbelag"
Unser Zeichen: D 2503 - py / jh

M 25.06.98

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft einen Bodenbelag mit ausgezeichneter Verschleißfestigkeit, der im wesentlichen keine geruchsbelästigenden und/oder gesundheitsbeeinträchtigenden Emissionen verursacht, und darüberhinaus keine durch Alterung veränderbare Farbgebung über einen längeren Zeitraum zeigt, sowie ein Verfahren zu dessen Herstellung.

Elastomerbeläge auf Kautschuk-Basis gehören aufgrund ihrer Strapazierfähigkeit und vielfältigen Einsatzmöglichkeiten zu den Hochleistungsbodenbelägen. Die Vulkanisations- und Prozeßadditive bzw. -mittel neigen jedoch in unveränderter oder chemisch veränderter Form zum Emittieren aus dem Bodenbelag.

Üblicherweise werden vulkanisierbare Kautschuke der verschiedensten Typen als polymeres Bindemittel für Bodenbeläge verwendet. Diese Kautschuke sind hauptsächlich SBR-, NR-, IR-, IIR- und NBR-Kautschuke, deren Vernetzung durch Vernetzungsmittel wie Schwefel, in Verbindung mit Vulkanisationsadditiven erzeugt wird. Derartige Vulkanisationsadditive können Vulkanisationsbeschleuniger wie Mercaptoverbindungen, Sulfenamide, Thiuram, Guanidin, Dithiocarbamate und Amine, Vulkanisationsverzögerer wie Phthalsäureanhydrid und N-Cyclohexylthiophthalimid, Alterungsschutzmittel wie 2-Mercaptobenzimidazol, Mastifiziermittel wie 2,2'-Dibenzamido-diphenyl-disulfid, Weichmacher oder Prozeßöle, verstärkende Harze wie Phenol-Formaldehydharz und Vulkanisationsaktivatoren z.T. wie Zinkoxid sein. Diese Vernetzungs- und Zusatzstoffe werden beim Vulkanisierungsprozeß nicht vollständig umgesetzt. Somit verbleiben diese Zusatzstoffe bzw. deren beim Vulkanisierungsprozeß erzeugte Nebenprodukte teilweise im System bzw. emittieren aus diesem Kautschuk-System. Dieser Emittievorgang kann über einen längeren Zeitraum andauern. Bei Bodenbelägen geschieht dies hauptsächlich dann, wenn sie aus ihrer Verpackung genommen

M 25.06.99

werden und auf dem Boden mittels Klebstoff auf einem geeigneten Untergrund fixiert werden. Die Temperatur, die Luftfeuchtigkeit und die Belüftung des Raums beeinflußen ferner den Fortgang des Emittievorgangs.

5 Im allgemeinen verursachen diese aus dem Kautschuk-System emittierenden Vulkanisationsadditive oder deren beim Vulkanisierungsprozeß erzeugten Nebenprodukte einen unangenehmen Geruch und sind in bestimmten Konzentrationen gesundheitsbeeinträchtigend. Ebenso hat es sich gezeigt, daß emittierende Substanzen aus Kautschukbelägen unter Umständen weiße Wände (Putze, Wandfarbe etc.) zum Vergilben bringen können. Ferner unterliegen diese Elastomer-Bodenbeläge auf Kautschukbasis einer Alterung, die sich auf den Farbton eines dessinierten Bodenbelags durch beispielsweise Vergilbung nachteilig bemerkbar macht.

10

15 Somit liegt der vorliegenden Erfindung die Aufgabe zugrunde, einen verschleißfesten, emissionsarmen, alterungsbeständigen und farblich variabel dessinierten Bodenbelag mit ansprechender Optik bereitzustellen, der elastomere, kautschukartige Eigenschaften ohne Vorhandensein von mit Schwefel bzw. Schwefelverbindungen vulkanisiertem Kautschuk aufweist.

20

25 Diese Aufgabe wird durch die in den Ansprüchen gekennzeichneten Ausführungsformen gelöst. Insbesondere wird ein Bodenbelag bereitgestellt, der als polymeres Bindemittel mindestens ein Elastomer auf Basis mindestens eines Polyolefins mit einer Dichte $< 0,910 \text{ g/cm}^3$ und mindestens eines Ppropfco-polymer umfaßt. Vorzugsweise wird ein Polyolefin mit einer Dichte im Bereich von $0,85-0,91 \text{ g/cm}^3$, besonders bevorzugt $0,85-0,892 \text{ g/cm}^3$, verwendet. Das Polyolefin kann vorzugsweise aus der Klasse der PE-VLD-Polymeren ausgewählt sein.

30 Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform ist das Polyolefin ein Gemisch von mindestens zwei Ethylenpolymerisaten, wobei das Ethylenpolymerisat als Hauptpolymer ein Copolymerisat (a) mit einer Dichte von $0,89 - 0,91 \text{ g/cm}^3$ und zur Steuerung der Rheologie und Elastizität ein Copolymerisat (b) mit einer

Dichte von 0,86-0,88 g/cm³ und einem MFI > 3 (bei 190°C; 2,16 kg) umfaßt. Beispielsweise sind die Copolymerisate (a) und (b) Copolymerisate von Ethylen mit Octen. Die Copolymerisate (a) und (b) können beispielsweise im Gewichtsverhältnis von 4:1 bis 3:2 vorliegen.

5

Zur Erhöhung der Verschleißfestigkeit enthält das polymere Bindemittel als weitere Komponente mindestens ein Ppropfcopolymer, vorzugsweise auf Basis eines HD-Polyethylen. Insbesondere kann das Ppropfcopolymer ein Maleinsäure-anhydrid-gepropftes HD-Polyethylen sein, wobei der Ppropfgrad vorzugsweise 1 bis 5 % beträgt. Der Anteil des Ppropfcopolymers beträgt beispielsweise 5 bis 25 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des polymeren Bindemittels. Dementsprechend liegt der Anteil des mindestens einen Polyolefins, welches neben dem Ppropfcopolymer das polymere Bindemittel des erfindungsgemäßen Bodenbelags konstituiert, zwischen 75 bis 95 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des polymeren Bindemittels.

Die zum Aufbau des erfindungsgemäßen Bodenbelags verwendeten Polymere, d.h. das mindestens eine Polyolefin in Kombination mit dem mindestens einen Ppropfcopolymer, wird mit mindestens einem geeigneten Vernetzungsmittel auf Basis von organischen Peroxiden, insbesondere aromatenfreie organische Peroxide, und gegebenenfalls einem oder mehreren Co-Vernetzern vernetzt. Ein Beispiel eines geeigneten, aromatenfreien organischen Peroxids ist das im Handel erhältliche DHBP (2,5 Dimethyl-2,5-di(tert.butylperoxy)hexan). Als Co-Vernetzer können beispielsweise Isocyanursäurederivate und/oder von Polyolen abgeleitete Acrylat- bzw. Methacrylatderivate verwendet werden. Besonders bevorzugt wird als Vernetzungsmittel ein Gemisch aus einem Gewichtsteil aromatenfreiem organischem Peroxid, zwei Gewichtsteilen Trimethylolpropantrimethacrylat (TRIM) und einem Gewichtsteil Triallylisocyanurat (TAIC) eingesetzt. TRIM beeinflußt dabei die Härte und das Eindruckverhalten des den erfindungsgemäßen Bodenbelag konstituierenden Elastomers, wohingegen TAIC sich günstig auf die Vernetzungsgeschwindigkeit auswirkt.

Geeignete Polyolefine, welche zum Aufbau des erfindungsgemäßen Bodenbelag

1125.06.00

verwendet werden können, sind beispielsweise die folgenden, im Handel erhältlichen Polymere: DOW DSH 1500, DOW DSH 8501, Exxon Exact 4041 und Exxon Exact 4033. Bevorzugte Komponenten für das vorgenannte Ethylen-Copolymerisat sind beispielsweise DOW DSH 1505 als Copolymerisat (a) sowie DOW EG 8200 als zusätzliches Copolymerisat (b), welches zur Steuerung der Rheologie und Elastizität eingesetzt werden kann. Ein geeignetes Ppropfcpolymer, welches zum Aufbau des erfindungsgemäßen Bodenbelag verwendet werden kann, ist beispielsweise das im Handel erhältliche Polymer DOW XU 60769.07.

10

Ferner kann der erfindungsgemäße Bodenbelag Füllstoffe oder ein Gemisch davon, insbesondere ein Gemisch aus plättchenförmigen und kristallinen Mineralverwachsungen, enthalten, welche als "Verstärkerfüllstoffe" einen wesentlichen Beitrag zu den Eigenschaften, insbesondere den mechanischen Eigenschaften, des erfindungsgemäßen Bodenbelags beitragen. Vorzugsweise beträgt die eingesetzte Füllstoffmenge, bezogen auf das Gesamtgewicht der den erfindungsgemäßen Bodenbelag bildenden Zusammensetzung bzw. Formulierung, 35 bis 60 Gew.-%, wobei ein Mindestanteil plättchenförmiger Füllstoffpartikel zur Erlangung höherer Füllstoffmengen notwendig ist. Beispiele für derartige Füllstoffe sind:

20

- Sillitin, erhältlich von Hofmann Mineral,
- Doltitan 2, erhältlich von PETROCHEM K. Zafranas S.A.,
- Inducarb 2, erhältlich von Omya, oder
- Kronos 2200, erhältlich von Kronos Titan.

25

Weitere Füllstoffe, die der erfindungsgemäße Bodenbelag beispielsweise enthalten kann, sind wie folgt:

30

Füllstoffe	Typ(z.B.)	Lieferant
Quarzmehl	Sirkon SF 300	Quarzwerke GmbH
Kaolin	Nucap EDL 200	Lehmann&Voss&Co

Talkum	Alpha Talc CT 6/46	Alpha-Calcit Füllstoffe GmbH KG
Holzmehl	Holzmehlmühle We- sterkamp & Co	Holzmehltype 120
Dolomit	KL 30	Naintsch Mineralwerke Graz
Aluminiumtrihy- droxyd	Martinal ON 313	Martinswerk GmbH
gefällte Kieselsäure	P 820	Degussa AG
Schwerspat	Schwerspat TS	Sachtleben GmbH
Kreide	Omyacarb 6	Omya

5

10

Ferner können je nach Farbstellung beispielsweise folgende anorganische Pigmente im erfindungsgemäßen Bodenbelag enthalten sein:

15

Pigmente	Lieferant
Kronos 2200	Kronos Titan
Bayferrox 140	Bayer AG
Bayferrox 930	Bayer AG
Hostaprint A2 R 31	Clariant

20

Gegebenenfalls können auch übliche Verarbeitungshilfsmittel im erfindungsgemäßen Bodenbelag enthalten sein. Ein Beispiel solcher Verarbeitungshilfsmittel ist wie folgt:

25

Gleitmittel	Typ (z.B.)	Lieferant
Ca-Stearat	Ceasit 1	B ä r l o c h e r GmbH
Esterwachs	OP-Wachs	Clariant

30

Darüberhinaus können auch Antioxidantien, UV-Stabilisatoren und dergleichen enthalten sein:

Stabilisatoren	Typ (z.B.)	Lieferant
Antioxidans	Irganox 1010	Ciba Geigy AG
UV-Stabilisator	Chimassorb 944 Fl	Ciba Geigy AG

5

Aufgrund des erfindungsgemäß verwendeten Elastomers als polymeres Bindemittel zeigt der Bodenbelag der vorliegenden Erfindung im wesentlichen keine geruchsbelästigenden und/oder gesundheitsbeeinträchtigenden Emissionen im Vergleich zu bekannten Bodenbelägen mit Kautschuken (SBR) als Elastomere. Darüberhinaus weist der erfindungsgemäße Bodenbelag eine ausgezeichnete Abriebfestigkeit im Vergleich mit bekannten Bodenbelägen auf Kautschukbasis auf. Durch die nachfolgende Vernetzung der das mindestens eine Elastomer konstituierenden Polymere als polymeres Bindemittel im erfindungsgemäßen Bodenbelag kann überraschenderweise die Füllstoffmenge im Bodenbelag auf bis zu 60 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der den erfindungsgemäßen Bodenbelag bildenden Zusammensetzung bzw. Formulierung, unter Beibehalten eines ausgezeichneten Verschleißverhaltens erhöht werden.

15

Überraschenderweise läßt sich ferner die Oberflächenenergie des so hergestellten Bodenbelages hervorragend mit einer Koronabehandlung erhöhen, so daß ein Primer sehr gute Haftung aufweist und damit eine bessere Verklebbbarkeit als bei Kautschukbodenbelägen resultiert. Überraschenderweise kann auch eine geringere Änderung des Farbtöns (Vergilbung) während der Gebrauchsduer beim erfindungsgemäßen Bodenbelag festgestellt werden. Somit kann mit dem erfindungsgemäßen Bodenbelag eine ausreichend flexible Dessimier- bzw. Farbgestaltungsmöglichkeit, eine ausreichende Alterungsbeständigkeit und geringe Emissionsbelastung bei gleichzeitiger Beibehaltung der gewünschten elastomeren Eigenschaften erzielt werden.

25

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung des erfindungsgemäßen Bodenbelags, welches das Bereitstellen eines

20

30

Trägers in Bahnform und das Aufbringen des vorstehend definierten Elastomers auf eine Seite des Trägers umfaßt.

Als Träger kann jegliches bisher in Bodenbelägen verwendetes Material auf Basis 5 natürlicher und/oder synthetischer Gewebe oder Gewirke, textiler Werkstoffe sowie auf Basis von Vlies bzw. Vliesstoffen verwendet werden. Beispielsweise können Jutegewebe, Mischgewebe aus natürlichen Fasern wie Baumwolle und Zellwolle, Glasfasergewebe, mit Haftvermittler beschichtetes Glasfasergewebe, Mischgewebe aus Synthesefasern, Gewebe aus Kern/Mantelfasern mit z.B. 10 einem Kern aus Polyester und einer Ummantelung aus Polyamid, eingesetzt werden.

Ferner wird ein neues Verfahren zur Herstellung eines emissionsarmen, insbesondere homogenen Bodenbelags bereitgestellt, welches im wesentlichen die 15 folgenden Schritte umfaßt:

- Benetzen von Partikeln mit einer Lösung, die mindestens ein aromatenfreies organisches Peroxid und gegebenenfalls ein oder mehrere Co-Ver 20 netzer und gegebenenfalls Prozeßöl enthält, wobei die Partikel die vorstehend definierten Polymere, welche das polymere Bindemittel des erfindungsgemäßen Bodenbelags bilden, unvernetzt oder teilvernetzt in Form eines Mahlguts oder Granulats enthalten,
- Erwärmen der Partikel auf eine Temperatur, bei welcher das Peroxid eine ausreichend lange Stabilität aufweist, wobei die Partikel anschließend 25 unter Vorverdichten einer Formgebung zu einem flächigen Produkt unterzogen werden, und
- Verpressen des so erhaltenen, flächigen Produkts in einer geeigneten Vorrichtung bei einer Temperatur, bei welcher die Halbwertszeit des Peroxids derart verringert ist, daß gleichzeitig eine durch das Peroxid 30 initiierte Vernetzung erfolgt, zum Erhalt eines flächigen Endprodukts.

Insbesondere kann das erfindungsgemäße Verfahren in einer bevorzugten Ausführungsform die folgenden Schritte (a) bis (d) umfassen, worin in Schritt (a)

zunächst eine vernetzungsfähige Masse, enthaltend das vorstehend definierte polymere Material, Füllstoffe und zur Vorvernetzung mindestens ein Peroxid sowie gegebenenfalls prozeßfördernde Additive umfaßt, in einer geeigneten Vorrichtung, wie beispielsweise ein Extruder, zur Herstellung eines Mahlguts oder eines Granulats compoundiert wird. Beispielsweise kann zur Extrudercompoundierung ein gleichsinnig drehender Zweischneckenextruder ZE 40x39,5 D verwendet werden. Der Einzugsbereich wird dabei auf beispielsweise 140-175°C aufgeheizt, die weiteren Zonen bis zur Düse auf 195°C. Die Schneckendrehzahl liegt dabei üblicherweise zwischen 60 und 80 U/min. Der austretende Strang wird im Wasserbad abgekühlt und im Stranggranulator granuliert. Das derartig erhaltene Granulat kann zur Erzielung bestimmter Strukturen vor der Benetzung mit Peroxid nachgemahlen werden.

Anschließend wird in Schritt (b) das derart erhaltene Mahlgut bzw. Granulat (nachfolgend auch als "Partikel" bezeichnet) mit einer Lösung, die mindestens ein aromatenfreies organisches Peroxid sowie optional Co-Vernetzer und gegebenenfalls Prozeßöl enthält, benetzt, wodurch eine Migration des Peroxids und der Co-Vernetzer in das Mahlgut- bzw. Granulat-Partikel ermöglicht wird. Das Granulatgemisch, dessen Partikel sich im Vorvernetzungsgrad unterscheiden können,

wird dabei in einem Granulattrockner auf eine Temp. von etwa 50°C erwärmt. Das warme Granulat wird anschließend in einen langsam laufenden Horizontalmischer eingebracht und mit einem Flüssiggemisch aus Co-Vernetzern und ggf. Prozeßöl benetzt und etwa 30 Minuten vermischt. Anschließend wird mit Peroxid und ggf. Prozeßöl benetzt und noch etwa 10 Minuten vermischt. Nach einer Gesamtzeit von etwa 40 min. ist die Flüssigmischung in die Granulatpartikel eindiffundiert. Das Granulat kann anschließend bis zur Weiterverarbeitung mind. 48 h, vorzugsweise in einem wärmeisolierten Behälter, zur langsameren Abkühlung zwischengelagert werden.

In Schritt (c) werden die Partikel auf etwa 50°C erwärmt, wobei die Partikel unter Vorverdichten einer Formgebung, beispielsweise in einem Spalt eines Zweiwalzwerks, unterzogen werden. Die Walzen weisen dabei üblicherweise eine Oberflächentemperatur von 130 - 170°C auf. Die Walzenoberfläche kann

glatt oder geriffelt/rautiert sein. Für die geriffelte Walze gilt die niedrigere Oberflächentemperatur. Die im Walzenspalt erzeugte Struktur des erhaltenen Flächengebildes ist dabei vom Durchmesser und Oberflächenbeschaffenheit der Walzen abhängig. Bei glatten Walzen ergibt sich eine vom Vorvernetzungsgrad abhängige, gerichtete Struktur. Die Masse im Wulst sollte jedoch nicht heißer als die Scorch-Temperatur des in Schritt (b) eingesetzten Peroxids sein. Bei diesem Schritt wird üblicherweise ein zusammenhängendes Fell ohne Löcher mit engen Flächengewichtstoleranzen über die Breite erzeugt. Die Oberfläche des Walzfelles muß jedoch nicht üblicherweise glatt sein. Eine rauhe Oberfläche begünstigt sogar die Entlüftung im nachfolgenden Verarbeitungsschritt.

Im anschließenden Schritt (d) wird das derart vorgewärmte Material auf einer Vorrichtung, wie einer Doppelbandpresse, Etagenpresse, Doppelbandauma oder Stahlbandauma, unter einem geeigneten Preßdruck von beispielsweise 1,2-5

15 bar/cm² und bei einer Temperatur, beispielsweise 180-200°C, bei welcher die Halbwertszeit des Peroxids derart verringert ist, daß gleichzeitig eine durch das Peroxid initiierte Vernetzung des Materials erfolgt, geglättet und vernetzt. Aufgrund der hohen Wärmekapazität der gefüllten, polymeren Bindemittelmassen werden die entsprechenden Bahnen vor dem Einbringen in die vorgenannten Vorrichtungen üblicherweise auf eine Temperatur von etwa 160°C vorgewärmt. Die Geschwindigkeit der vorgenannten Aumen bzw. Pressen ergibt sich aus der Halbwertszeit des eingesetzten Peroxids bei der entsprechend gewählten Temperatur im Bahnquerschnitt beim Maschinendurchgang.

25 In einer anderen Ausführungsform kann die Zugabe des/der Co-Vernetzer(s) bereits in Schritt (a) erfolgen, ohne daß eine weitere Zugabe des/der Co-Vernetzer(s) in Schritt (b), wie vorstehend ausgeführt, erforderlich ist, wodurch eine verkürzte Mischzeit erreicht werden kann.

30 In den vorgenannten Vorrichtungen kann gleichzeitig auch eine Prägung erfolgen, vorzugsweise unter Verwendung eines entsprechenden Trennpapiers. Die vor dem eigentlichen Vernetzen noch vorhandene Thermoplastizität der Masse reicht dabei aus, um das Walzfell vor dem Einsetzen der Vernetzungsreaktion zu

glätten oder um die Prägung auszubilden.

In einem Nachbearbeitungsschritt kann je nach der Qualität des in Schritt (c) erhaltenen Walzefelles ein Kalibrierschliff der Belagsrückseite erforderlich sein.

5 Ferner kann anschließend die Struktur bzw. Musterung des vernetzten Materials nach Öffnen der Oberfläche durch Schleifen und/oder Spalten freigelegt werden.

Zur Verbesserung der Verklebbarkeit kann eine Coronabehandlung mit einem Primerauftrag durchgeführt werden.

10 In einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden zu der in Schritt (a) verwendeten, unvernetzten Masse teilvernetzte Partikel auf Basis des vorstehend definierten, Polyolefin und Propfcopolymer umfassenden polymeren Materials zugegeben, wodurch nach dem Verpressen in Schritt (d) eine Reliefstruktur des flächigen Produkts erhalten wird. Die teilvernetzten Partikel können einen unterschiedlichen Vernetzungsgrad aufweisen. Die Teilvernetzung der Partikel kann bei der Extrudercompoundierung vor der Granulierung im Fall des Granulats erfolgen. Die teilvernetzten Partikel werden bei der Verpressung nur reversibel verformt und durch die Rückstellkräfte nach Druckentlastung ergibt sich eine Hoch/Tief-Struktur. Der Vernetzungsgrad der teilvernetzten Partikel

15 kann über die Menge des Peroxids und der gegebenenfalls verwendeten Co-Vernetzer eingestellt werden.

20 In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird in Schritt (a) eine vernetzungsfähige Masse auf Basis der vorstehend definierten polymeren Materialien mit mindestens einem Vernetzer und gegebenenfalls einem vorstehend definierten Additiv compoundiert, wobei durch Kontrolle der Verweilzeit im Extruder und entsprechender Schneckengeometrie und Baulänge des Extruders ein teilvernetztes Granulat erhalten werden kann. Gemäß dieser Ausführungsform sind Musterungen analog zur PVC-Technik möglich. Dies bedeutet, daß beispielsweise eine gerichtete Struktur erhalten werden kann. Insbesondere können mit dieser Ausführungsform die mechanischen Eigenschaften von Elastomerbelägen mit den optischen/strukturellen Eigenschaften von PVC-Belägen kombiniert werden.

In einer anderen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens kann die Masse in Schritt (a) zusätzlich mit einem chemischen Treibmittel wie beispielsweise Sulfohydrazide oder Azodicarbonamide oder Kombinationen davon, z.B. Luvopor 1417 (Fa. Lehmann & Voss & Co.) oder Tracel DB 145 (Fa. Tramaco GmbH), compoundiert werden. Nach der Vernetzung unter Druck in Schritt (d) wird durch Druckentlastung bei weiter gesteigerter Temperatur ein Aufschäumen des Materials erreicht. Diese Ausführungsform ist insbesondere für Bodenbeläge mit geschäumten Rücken verwendbar.

10 Durch die Verwendung einer unvernetzten oder teilvernetzten Masse, d.h. eine vernetzungsfähige Masse ohne Peroxid oder mit einer sehr geringen Menge an Peroxid, kann der Prozeßablauf über die Migration des in der Lösung zur Ummantelung der Mahlgut- bzw. Granulat-Partikel verwendeten Peroxids kontrolliert werden. Ferner ist es aufgrund des mehrstufigen Herstellungsverfahrens möglich, die in der Weich-PVC-Industrie üblichen Anlagen bzw. Vorrichtungen zu verwenden.

20 In einer anderen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens können die benetzten Partikel anstatt der in Schritt (c) ausgeführten Formgebung im Walzenspalt zur Herstellung eines richtungsfrei dessinierten Bodenbelags auf einen Mitläufer aufgestreut und mit einem geprägten Trennpapier bedeckt werden. Die Granulatschüttung wird in der Presse unter Vernetzen verdichtet und bei einer entsprechenden Verweilzeit verpresst. Anschließend kann der unterseitige Mitläufer und das oberseitige Trennpapier abgezogen werden.

25

Die vorliegende Erfindung wird durch das nachstehende Beispiel näher erläutert.

Beispiel

30 Aus den folgenden Bestandteilen wurde ein homogenes Gemisch hergestellt und granuliert:

DOW DSH 1505

1875,0 g

12

M 25.06.98

DOW EG 8200 750,0 g

DOW XU 60769.07 375,0 g

Sillitin Z 89 1500,0 g

Omyacarb 6 BG 1125,0 g

Kronos 2200 375,0 g

Glycerinmonostearat 48,0 g

Hostastat FA 14, 50% 12,0 g

Wachs OP 36,0 g

Perkadox 14-40 BPD 10,2 g

Die vorstehende Rezeptur wurde in einem gleichsinnig drehenden Zweischnekkenextruder vom Typ ZE 40 der Fa. Berstoff bei gleichzeitiger Vorvernetzung durch das zugesetzte Peroxid compoundiert. Die ZylinderTemperatur des Extruders betrug an der Einzugszone 145°C sowie bei den Zonen 3-9 195°C. Die Drehzahl betrug 80 U/min.

Das derart erhaltene Granulat wurde nach Trocknung und Vorwärmung auf 50°C mit einer Mischung aus TAIC (Triallylisocyanurat) und TRIM (Trimethylolpropantrimethylacrylat) benetzt und für etwa 20 min. gemischt. Anschließend wurde eine Mischung aus Trigonox 101 und Dealen CP 31 N zugesetzt und für weitere 10 min. gemischt. Die Mengenverhältnisse waren dabei, bezogen auf 500 g Granulat, wie folgt:

TAIC	1,0 g
TRIM	3,0 g
Trigonox 101	4,0 g
Dealen CP 31 N	1,0 g

Das benetzte Granulat wurde nach einer Zwischenlagerzeit von 48 h in einer statischen Presse bei 140°C zu einer Platte verpreßt und diese dann ebenfalls in

einer Presse bei 185°C über 10 min. vernetzt. Von der 140°C Platte wurde eine Probe am Göttfert "Elastograph Vario" bei 185°C gemessen. Die eingestellte Meßzeit betrug 12 min., der Deformationswinkel betrug 0,4°. Die T90-Zeit für diese Mischung lag bei 2,9 min., $T_{v_{max}}$ bei 0,7 min.

Am Probenkörper vom Elastographen wurde das Eindruckverhalten nach EN 433 bestimmt. Die Ausgangsdicke betrug 6,35 mm, der Eindruck nach 150 min. 0,27 mm, der Resteindruck nach 150 min. Entlastung 0,01 mm. Daraus ergibt sich ein Index von 4,3 und eine Rückstellung von 95,1 %.

Von der vernetzten Platte wurden S2-Stäbe ausgestanzt. Die Shore-A-Härte betrug 95, die Shore D-Härte 46. Der S2-Stab mit einer Dicke von 2,23 mm zeigte eine Bruchlast von 12,7 N/mm² und eine Dehnung von 430 %.

M 25-06-99

Anmelder: DLW Aktiengesellschaft
"Emissionsarmer Bodenbelag"
Unser Zeichen: D 2503 - py / jh

Ansprüche

1. Bodenbelag, der als polymeres Bindemittel mindestens ein Elastomer auf Basis mindestens eines Polyolefin mit einer Dichte $< 0,910 \text{ g/cm}^3$ und mindestens eines Ppropfcopolymers umfaßt.
2. Bodenbelag nach Anspruch 1, wobei das Polyolefin eine Dichte von 0,85 - 0,892 g/cm^3 aufweist.
3. Bodenbelag nach Anspruch 1 oder 2, wobei das Polyolefin aus der Klasse der PE-VLD-Polymere ausgewählt ist.
4. Bodenbelag nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei das Polyolefin ein Gemisch von mindestens zwei Ethylencopolymerisaten ist, wobei das Ethylencopolymerisatgemisch als Hauptpolymer ein Copolymerisat (a) mit einer Dichte von 0,89 - 0,91 g/cm^3 und zur Steuerung der Rheologie und Elastizität ein Copolymerisat (b) mit einer Dichte von 0,86-0,88 g/cm^3 und einem MFI > 3 umfaßt.
5. Bodenbelag nach Anspruch 4, wobei die Copolymerisate (a) und (b) im Gewichtsverhältnis von 4:1 bis 3:2 vorliegen.
6. Bodenbelag nach Anspruch 4 und 5, wobei die Copolymerisate (a) und (b) Copolymerisate von Ethylen mit Octen sind.
7. Bodenbelag nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei das Ppropfcopolymer ein Ppropfcopolymer auf Basis eines HD-Polyethylen ist.

10

5

- 4.
- 5.
- 6.
- 7.

20

- 6.
- 7.

25

- 7.

8. Bodenbelag nach Anspruch 7, wobei das Ppropfcopolymer ein Maleinsäureanhydrid-gepropftes HD-Polyethylen ist.

9. Bodenbelag nach Anspruch 8, wobei der Ppropfgrad 1 bis 5 % beträgt.

5

10. Bodenbelag nach einem der Ansprüche 1 bis 9, wobei der Anteil des Ppropfcopolymers, bezogen auf das Gesamtgewicht des polymeren Bindemittels, 5 bis 25 Gew.-% beträgt.

10

11. Bodenbelag nach einem der Ansprüche 1 bis 10, wobei das Elastomer mit mindestens einem Vernetzungsmittel auf Basis von organischen Peroxiden und gegebenenfalls einem oder mehreren Co-Vernetzern vernetzt ist.

15

12. Bodenbelag nach Anspruch 11, wobei als Co-Vernetzer Isocyanursäurederivate und/oder von Polyolen abgeleitete Acrylat- bzw. Methacrylatderivate verwendet werden.

20

13. Bodenbelag nach einem der Ansprüche 1 bis 12, der weiter Füllstoffe und/oder Pigmente sowie gegebenenfalls Verarbeitungshilfsmittel, Antioxidantien, Antistatika, UV-Stabilisatoren und Gleitmittel enthält.



25

14. Bodenbelag nach Anspruch 13, wobei als Füllstoff im wesentlichen ein Gemisch plättchenförmiger und kristalliner Mineralverwachsungen verwendet wird.

30

15. Bodenbelag nach einem der Ansprüche 1 bis 14, der farblich variabel dessiniert ist und eine homogene Ausführung aufweist.

16. Verfahren zur Herstellung eines Bodenbelags nach einem der Ansprüche 1 bis 15, umfassend das Bereitstellen eines Trägers in Bahnenform und das Aufbringen des in den Ansprüchen 1 bis 14 definierten Elastomers auf eine Seite des Trägers.

17. Verfahren zur Herstellung eines Bodenbelags nach einem der Ansprüche 1 bis 15, umfassend die Schritte:

- Benetzen von Partikeln mit einer Lösung, die mindestens ein aromatenfreies organisches Peroxid und gegebenenfalls ein oder mehrere Co-Vernetzer und gegebenenfalls Prozeßöl enthält, wobei die Partikel die vorstehend definierten Polymere, welche das polymere Bindemittel des erfundungsgemäßen Bodenbelags bilden, unvernetzt oder teilvernetzt in Form eines Mahlguts oder Granulats enthalten,
- Erwärmen der Partikel auf eine Temperatur, bei welcher das Peroxid eine ausreichend lange Stabilität aufweist, wobei die Partikel anschließend unter Vorverdichten einer Formgebung zu einem flächigen Produkt unterzogen werden, und
- Verpressen des so erhaltenen, flächigen Produkts in einer geeigneten Vorrichtung bei einer Temperatur, bei welcher die Halbwertszeit des Peroxids derart verringert ist, daß gleichzeitig eine durch das Peroxid initiierte Vernetzung erfolgt, zum Erhalt eines flächigen Endprodukts.

18. Verfahren nach Anspruch 17, wobei das Benetzen der Partikel derart durchgeführt wird, daß die Partikel in einem ersten Schritt mit einem oder mehreren Co-Vernetzern und ggf. Prozeßöl benetzt und vermischt werden und anschließend in einem zweiten Schritt mit mindestens einem aromatenfreien organischen Peroxid und ggf. Prozeßöl benetzt und vermischt werden.

Anmelder: DLW Aktiengesellschaft
"Emissionsarmer Bodenbelag"
Unser Zeichen: D 2503 - py / jh

Zusammenfassung

Die vorliegende Erfindung betrifft einen Bodenbelag mit ausgezeichneter Ver-
schleißfestigkeit, der im wesentlichen keine geruchsbelästigenden und/oder
gesundheitsbeeinträchtigenden Emissionen verursacht, und darüberhinaus keine
durch Alterung veränderbare Farbgebung über einen längeren Zeitraum zeigt,
sowie ein Verfahren zu dessen Herstellung.